KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES PK 7 C23C30/00 C22C45/00 A. KLAS C22C45/10 C22C45/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

#### **B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C23C C22C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Х	US 5 389 226 A (SCRUGGS DAVID M ET AL) 14. Februar 1995 (1995-02-14) Spalte 1, Zeile 11 - Zeile 14; Anspruch 1 Spalte 3, Zeile 60 - Zeile 68	1,16
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 09, 31. Juli 1998 (1998-07-31) & JP 10 096077 A (INOUE AKIHISA;YKK CORP), 14. April 1998 (1998-04-14) Zusammenfassung Abbildung 8/	1

entnehmen	<u>^</u>
<ul> <li>Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</li> <li>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</li> </ul>	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem inte oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht wor Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zun

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu

- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,
- eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- ernationalen Anmeldedatum orden ist und mit der ım Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

#### 3. Mai 2000 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

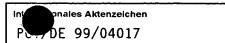
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016

22/05/2000 Bevollmächtigter Bediensteter

Y Siehe Anhang Patentfamilie

Gregg, N





Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Α	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 123, no. 6, 7. August 1995 (1995-08-07) Columbus, Ohio, US; abstract no. 62895, WANG, MAOCEI ET AL: "Laser coating with amorphous PdCuSi alloy" XP002136889 Zusammenfassung & ZHONGGUO JIGUANG (1995), A22(3), 228-32,1995,	1
1	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 113, no. 6, 6. August 1990 (1990-08-06) Columbus, Ohio, US; abstract no. 50666, KOLAWA, E. ET AL: "Amorphous tantalum-silicide nitride thin-film alloys as diffusion barrier aluminum/silicon metalizations" XP002136890 Zusammenfassung & J. VAC. SCI. TECHNOL., A (1990), 8(3, PT. 2), 3006-10 ,1990,	1
1	WO 92 13111 A (CENTRE NAT RECH SCIENT) 6. August 1992 (1992-08-06) Anspruch 1	1
4	EP 0 354 391 A (MASUMOTO TSUYOSHI ;YOSHIDA KOGYO KK (JP)) 14. Februar 1990 (1990-02-14) Anspruch 1	1
A .	DATABASE WPI Section Ch, Week 198941 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M13, AN 1989-293337 XP002136891 & DD 267 742 A (VEB HARTMET IMMELB), 10. Mai 1989 (1989-05-10) Zusammenfassung	1,8-10
A	DE 42 16 150 A (HASHIMOTO KOJI ;YOSHIDA KOGYO KK (JP)) 19. November 1992 (1992-11-19) in der Anmeldung erwähnt	
Δ.	EP 0 576 366 A (NEYRPIC) 29. Dezember 1993 (1993-12-29)	





## **PCT**

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts									
P 609423 PCT	VORGEHEN Hecherchenberichts (f zutreffend, nachsteher	Formblatt PCT/ISA/220) sowie soweit							
Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)							
PCT/DE 99/04017	17/12/1999	22/12/1998							
Anmelder		22.12.1990							
MTU MOTOREN- UND TURBINEN-UNION MÜNCHENet al.									
Dieser internationale Recherchenbericht wurde Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Inte	e von der Internationalen Recherchenbehörde e ernationalen Büro übermittelt.	rstellt und wird dem Anmelder gemäß							
Dieser internationale Recherchenbericht umfaß  Darüber hinaus liegt ihm jewe	3t insgesamt <u>3</u> Blätter. eils eine Kopie der in diesem Bericht genannten	Unterlagen zum Stand der Technik bei.							
Grundlage des Berichts									
A. Hinsichtlich der Sprache ist die intern	nationale Recherche auf der Grundlage der inter reicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts a	rnationalen Anmeldung in der Sprache anderes angegeben ist.							
rumolading (rieger 20.1 b)) di									
Transfer auf der Grundlage des Se	Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder A quenzprotokolls durchgeführt worden, das ung in Schriflicher Form enthalten ist.	Aminosäuresequenz ist die internationale							
	alen Anmeldung in computerlesbarer Form eing	ereicht worden ist.							
	in schriftlicher Form eingereicht worden ist.	,							
bei der Behörde nachträglich	in computerlesbarer Form eingereicht worden is	t.							
Die Erklärung, daß das nachtr internationalen Anmeldung im	äglich eingereichte schriftliche Sequenzprotoko Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt	II nicht über den Offenbarungsgehalt der							
	puterlesbarer Form erfaßten Informationen dem								
2. Bestimmte Ansprüche habe	n sich als nicht recherchierbar erwiesen (siel	- <b>-</b>							
3. Mangelnde Einheitlichkeit de		ne Feld I).							
	, c.c. , c.c. ,,.								
4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindu	ıng								
X wird der vom Anmelder einger	eichte Wortlaut genehmigt.								
wurde der Wortlaut von der Be	wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:								
5. Hinsichtlich der Zusammenfassung		·							
	sichte Wortlaut genobmist								
wurde der Wortlaut nach Rege	l 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung nerhalb eines Monats nach dem Datum der Abe	von der Behörde festgesetzt. Der endung dieses internationalen							
6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist r	nit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Al	bb. Nr. <u>3</u>							
wie vom Anmelder vorgeschlag	gen	keine der Abb.							
weil der Anmelder selbst keine									
weil diese Abbildung die Erfind	ung besser kennzeichnet.	ļ							
	<del></del>								

#### PATENT COOPERATION TREATY

## **PCT**

# Translation (N) INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference P 609423 PCT	FOR FURTHER ACTION See Prel	Notification of Transmittal of International iminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)					
International application No.	International filing date (day/month)	(year) Priority date (day/month/year)					
PCT/DE99/04017	17 December 1999 (17.12.	99) 22 December 1998 (22.12.98)					
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C23C 30/00, C22C 45/00, 45/10, 45/08							
Applicant MTU MOTORI	EN- UND TURBINEN-UNION	I MÜNCHEN GMBH					
Authority and is transmitted to the a	oplicant according to Article 36.	by this International Preliminary Examining					
2. This REPORT consists of a total of	sheets, including this	cover sheet.					
been amended and are the ba	ied by ANNEXES, i.e., sheets of the sists for this report and/or sheets contain 607 of the Administrative Instructions	description, claims and/or drawings which have ning rectifications made before this Authority and the PCT).					
These annexes consist of a to	otal of 9 sheets.	REO					
3. This report contains indications relat	ing to the following items:	CEIVED					
Basis of the report		DEC 1 1 200 ED					
II Priority		RECEIVED  DEC 1 1 2001  TC 1 2001  entive step and industrial application					
III Non-establishment	f opinion with regard to novelty, inventive step and industrial application						
IV Lack of unity of inv	rention						
V Reasoned statement citations and explan	under Article 35(2) with regard to no attended to act attended	ovelty, inventive step or industrial applicability;					
VI Certain documents	cited						
VII Certain defects in the	ne international application						
VIII Certain observation	s on the international application						
Date of submission of the demand	Date of comp	letion of this report					
10 June 2000 (10.06.0	00)	22 December 2000 (22.12.2000)					
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized of	ficer					
Facsimile No	Telephone No						

International application No.

#### PCT/DE99/04017

I. Basis of	f the	report			-	
1. This re under A	port Irticle	has been drawn o	on the basis of in this report as	(Replacement sheet s "originally filed"	s which have been furnished to and are not annexed to the r	the receiving Office in response to an invitation eport since they do not contain amendments.):
		the international	application as	originally filed.		
Б	_   	the description,	pages		_, as originally filed,	
			pages		_, filed with the demand,	
						23 October 2000 (23.10.2000)
			pages		_, filed with the letter of	
Б	<b>a</b>	the claims,	Nos		_ , as originally filed,	
_					, as amended under Articl	e 19,
			Nos.		_, filed with the demand,	
			Nos.	1-15	, filed with the letter of	23 October 2000 (23.10.2000)
						·
Σ		the drawings,	sheets/fig	1/3-3/3	_, as originally filed,	
			sheets/fig	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	, filed with the demand,	
			sheets/fig		, filed with the letter of	,
			sheets/fig		, filed with the letter of	
2. The ame	endn	nents have resulte	d in the cancel	lation of:		
		the description,	pages			
	$\boxtimes$	the claims,	Nos.	16		
		the drawings,	sheets/fig			
_						
3. T to	his r go l	eport has been es beyond the disclo	tablished as if sure as filed, a	(some of) the ames is indicated in the	endments had not been mad Supplemental Box (Rule 70	le, since they have been considered 0.2(c)).
		•				
4. Addition	nal o	bservations, if ne	cessary:			
						·

International application No. PCT/DE 99/04017

V.	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability;
	citations and explanations supporting such statement

1.	Statement			
	Novelty (N)	Claims	1-15	YES
		Claims		NO
	Inventive step (IS)	Claims	1-15	YES
		Claims		NO NO
	Industrial applicability (IA)	Claims	1-15	YES
		Claims		NO NO

#### 2. Citations and explanations

The following international search report citations are deemed relevant:

D1: US-A-5 389 226 (SCRUGGS DAVID M ET AL) 14 February 1995 (1995-02-14)

D2: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Vol. 1998, No. 09, 31 July 1998 (1998-07-31) & JP-A-10 096 077 (INQUE AKIHISA; YKK CORP) 14 April 1998 (1998-04-14)

D3: CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 123, No. 6, 7 August 1995 (1995-08-07) Columbus, Ohio, US; Abstract No. 62895, WANG, MAOCEI ET AL: "Laser coating with amorphous PdCuSi alloy" XP002136889 & ZHONGGUO JIGUANG (1995), A22(3), 228-32, 1995

D4: CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 113, No. 6, 6 August 1990 (1990-08-06) Columbus, Ohio, US; Abstract No. 50666, KOLAWA, E. ET AL: "Amorphous tantalum-silicide nitride thin-film alloys as diffusion barrier aluminium/silicon metalizations" XP002136890 & J. VAC. SCI TECHNOL., A (1990), 8(3, PT. 2), 3006-10, 1990

D5: WO-A-92/13111 (CENTRE NAT RECH SCIENT) 6 August 1992 (1992-08-06)

D6: EP-A-0 354 391 (MASUMOTO TSUYOSHI; YOSHIDA KOGYO KK (JP), 14 February 1990 (1990-02-14)

D7: DATABASE WPI Section Ch, Week 198941 Derwent

International application No. PCT/DE 99/04017

Publications Ltd., London, GB; Class M13, AN 1989-293337 XP002136891 & DD-A-267 742 (VEB HARTMET IMMELB) 10 May 1989 (1989-05-10)

D8: DE-A-42 16 150 (HASHIMOTO KOJI; YOSHIDA KOGYO KK (JP)), 19 November 1992 (1992-11-19)

D9: EP-A-0 576 366 (NEYRPIC) 29 December 1993 (1993-12-29).

- 1.1 The present Claims 1-15 are interpreted as product claims per se. This means that the subject matter of these claims (coated components) must be novel and inventive, regardless of their intended use or their method of manufacture. Therefore, every document that discloses a coated component such as this is considered prejudicial to the novelty of this subject matter even if the coated component was produced according to another method or is used for another purpose.
- 1.2 Document D1 discloses the galvanic precipitation of an amorphous microcrystalline (nanocrystalline) Ni-W alloy on a substrate (e.g. 60 wt.% Ni, 39 wt.% W and 1 wt.% B) from a bath containing ca. 0.034-0.047 mol/l Ni, ca. 0.15-0.28 mol/l W, ca. 0.13-0.43 mol/l hydroxycarboxylic acid and no or ca. 0.077-0.15 mol/l B. The pH of the bath is in the range of ca. 6-9 and the precipitation occurs at a temperature of ca. 100-140°F (= 37.8-60°C) (cf. column 1, lines 11-14; column 2, lines 19-59; column 3, line 28 to column 4, line 5; Figures 1-4; Claims 1-22). D1 mentions coating internal parts of internal combustion engines (cf. column 5, lines 43-52), and alloys with or without boron (cf. table II) as per the examples were precipitated on a steel plate (cf. column 6, lines 39-44; Tables I-III).

The steel plates coated with an Ni-W alloy are not covered by the wording of the present Claim 1. Furthermore, it is

International application No. PCT/DE 99/04017

not possible to derive the other claimed alloys from document D1 at all, let alone in an obvious manner.

1.3 Document D2 discloses the production of functional gradient coatings with a thickness of | 0.1 mm of an Al base alloy AlM, in which M stands for one or more elements from the group Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ti, Zr, Y, rare earth metals and composition metal (cf. the abstract). The coating is carried out by means of electron-beam evaporation of this alloy, e.g. an AlNiCe alloy from a crucible containing same (cf. the abstract; the Japanese original, Figures 1-8).

The component (substrate) coated with **AlNiCe** described as per D2, which is obtained by a PVD method and thus - as in the method used in the present application (cf. page 3, lines 6-10; Claim 6) - must likewise have an amorphous or nanocrystalline metal layer, is not, however, covered by the alloys claimed in the present Claim 1. Consequently document D2 is no longer considered relevant.

- 1.4 Document D3 discloses coating a copper substrate with an Ni-P layer and subsequently with an amorphous **PdCuSi alloy** by means of a laser (cf. the abstract). PdCuSi alloys are not covered by the present Claim 1. It is not possible to derive the remaining alloys as per Claim 1 from document D3 at all. D3 is therefore not relevant.
- 1.5 Document D4 likewise discloses coating a copper substrate with a first Ni-P layer and subsequently an amorphous **PdCuSi alloy** by means of a laser (cf. the abstract). The coated Cu part as per D4 is now excluded from the claims. It is therefore not possible to derive the additional alloys as per Claim 1 from document D4

International application No.

PCT/DE 99/04017

either, let alone in an obvious manner.

- 1.6 Document D5 discloses the coating of substrates with Al alloys of the type  $Al_aCu_bCo_b(B,C)_cM_dN_eI_f$ , wherein a+b+c+d+e+f=100;  $a\geq 50$ ,  $0\leq b<14$ ,  $0\leq b'\leq 22$ ,  $0< b+b'\leq 30$ ,  $0\leq c\leq 5$ ,  $8\leq d\leq 30$ ,  $0\leq c\leq 4$ ,  $f\leq 2$ ; M is one or more elements from the group Fe, Cr, Mn, Ni, Ru, Os, Mo, V, Mg, Zn, Pd; N is one or more elements from the group W, Ti, Zr, Hf, Rh, Nb, Ta, Y, Si, Ge and the rare earth metals; I are unavoidable impurities from the production process; wherein these alloys contain at least 30 mass percent of one or more quasicrystalline phases (cf. Claim 1). D5 is therefore not relevant to the present application.
- 1.7 Document D6 discloses Al alloys of the type  $Al_aNi_bX_cN_d$ , in which X is a metal element chosen from Y and Zr; and a, b, c and d must be within certain atomic percent ranges, these alloys being deposited at at least 50 vol.% as amorphous thin layers by means of sputtering, vacuum coating or ion plating (cf. the abstract; Claim 1; examples). D6 is therefore not relevant to the present application).
- 1.8 Document D7 discloses the production of a metallic glass structure by treating carbides, nitrides, borides and/or oxides of the transition elements of the groups IV-VI of the periodic table using a laser or electron beam (cf. the abstract). D7 is therefore not relevant to the present application either.
- 1.9 Document D8 discloses a highly corrosion-resistant amorphous alloy of the type  $\mathbf{X_aCr_bM_c}$  with a content of 30-75 atomic percent Cr, wherein the residue consists mainly of the group containing the groups Ti and Zr, and M is at least one element from the group Mg, Al, Fe, Co, Ni, Cu,

International application No. PCT/DE 99/04017

Mo and W; and in which a>20,  $20 \le b \le 75$ ,  $0 < c \le 20$  and a+b+c=100 (cf. Claim 1; examples). D8 is correctly acknowledged in the present application and is not particularly relevant.

- 1.10 Document D9 discloses an amorphous alloy of the general formula  $T_aCr_bZr_cB_dM_eM'_fX_gI_h$ , where a+b+c+d+e+f+g+h=100 and wherein T consists of Ni, Co or both together with Fe, with 3<Fe<82 atomic percent and 3<a<85 atomic percent; M is one or more elements from the groups Mn, Cu, V, Ti, Mo, Ru, Hf, Ta, W, Nb, Rh with 0<f<4 atomic percent; and X is one or more nonmetallic elements chosen from C, P, Ge and Si with 0<g<17 atomic percent; and I represents the unavoidable impurities; h<1 atomic percent and  $5 \le b \le 25$ ;  $5 \le c \le 15$ ;  $5 \le d \le 18$  (cf. Claims 1-14). D9 is therefore not particularly relevant.
- 1.11 Taking into account the problem of interest, namely the provision of alloys for an abrasion-proof layer which protects the surfaces of components subject to mechanical stress, such as from abrasion, or fluid stress, and which increases the service life of same, an inventive step can therefore be acknowledged, since it is not at all possible to derive the subject matter of Claims 1-15 from the available documents.
- 1.12 It follows from the above that Claims 1-15 meet the requirements of PCT Article 33(2) and (3). The claimed coated components are clearly industrially applicable, for example in engines or turbines.

## VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM **GEBIET DES PATENTWESENS**

## **PCT**

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

WIPO

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeich P 60942		s Anmelders oder Anwalts T	WEITERES VORG		illung über die Übersendung des Prüfungsberichts (Formblatt Po				
Internation		ktenzeichen	Internationales Anmelde	edatum(Tag/Monat/Jahr	Prioritätsdatum (Tag/Monat/7	Tag)			
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C23C30/00									
Anmelder									
мти мо	ТОР	REN- UND TURBINEN-	UNION MÜNCHEN.	et al.					
		rnationale vorläufige Prüf rstellt und wird dem Anme			onalen vorläufigen Prüfung	beauftragten			
2. Diese	er BEI	RICHT umfaßt insgesamt	7 Blätter einschließlic	h dieses Deckblatts.					
ι	nd/o	der Zeichnungen, die geä	ndert wurden und diese	em Bericht zugrunde	itter mit Beschreibungen, Al liegen, und/oder Blätter mit tt 607 der Verwaltungsrichtl	vor dieser			
Diese	e Anla	gen umfassen insgesaml	9 Blätter.						
3. Diese	r Ber	icht enthält Angaben zu fo	olgenden Punkten:						
1	$\boxtimes$	Grundlage des Berichts							
11		Priorität							
III		Keine Erstellung eines (	Butachtens über Neuhe	eit, erfinderische Täti	gkeit und gewerbliche Anwe	endbarkeit			
IV		Mangelnde Einheitlichke	it der Erfindung						
V	×	Begründete Feststellung gewerblichen Anwendba	nach Artikel 35(2) hin arkeit; Unterlagen und	sichtlich der Neuheit Erklärungen zur Stüt	, der erfinderischen Tätigkei zung dieser Feststellung	it und der			
VI		Bestimmte angeführte U	Interlagen						
VII		Bestimmte Mängel der i	nternationalen Anmeld	ung					
VIII	VIII □ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung								
Datum der Einreichung des Antrags  Datum der Fertigstellung dieses Berichts									
10/06/2000 22.12.2000									
	auftrag	nschrift der mit der internation gten Behörde:	alen vorläufigen	Bevollmächtigter Bedi	ensteter	SO SOES MILITURE			
<u></u>	D-80	päisches Patentamt 1298 München 149 89 2399 - 0 Tx: 523656	epmu d	Hahn, H					
Fax: +49 89 2399 - 4465				Tel. Nr. +49 89 2399 8	450	Child Spice . Miles			

## INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE99/04017

l. Grundlage des Be	eric	hts
---------------------	------	-----

1.	Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.):  Beschreibung, Seiten:								
	1-7		eingegangen am	23/10/2000	mit Schreiben vom	17/10/2000			
	Pa	tentansprüche, Nr.	:						
	1-1	5	eingegangen am	23/10/2000	mit Schreiben vom	17/10/2000			
	Zei	chnungen, Blätter	:						
	1/3	-3/3	ursprüngliche Fassung						
2.	die	internationale Anm	h <b>e</b> : Alle vorstehend genannten I eldung eingereicht worden ist, z hts anderes angegeben ist.						
		Bestandteile stand gereicht; dabei hand	en der Behörde in der Sprache: delt es sich um	zur Verfügu	ng bzw. wurden in die:	ser Sprache			
		die Sprache der Ü Regel 23.1(b)).	bersetzung, die für die Zwecke	der internation	nalen Recherche eing	ereicht worden ist (nach			
		die Veröffentlichur	ngssprache der internationalen /	Anmeldung (n	ach Regel 48.3(b)).				
		die Sprache der Ü ist (nach Regel 55	bersetzung, die für die Zwecke .2 und/oder 55.3).	der internatior	nalen vorläufigen Prüfi	ung eingereicht worden			
3.	E. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist di internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:								
		in der international	en Anmeldung in schriftlicher Fo	orm enthalten	ist.				
		zusammen mit der	internationalen Anmeldung in d	omputerlesba	rer Form eingereicht v	worden ist.			
		bei der Behörde na	achträglich in schriftlicher Form	eingereicht wo	orden ist.				
		bei der Behörde na	achträglich in computerlesbarer	Form eingere	icht worden ist.				
			das nachträglich eingereichte s It der internationalen Anmeldun						
			die in computerlesbarer Form e entsprechen, wurde vorgelegt.	erfassten Info	rmationen dem schriftl	ichen			
4.	Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:								

## INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE99/04017

		Beschreibung, Ansprüche, Zeichnungen,	Seiten: Nr.: Blatt:		16			
5.		Dieser Bericht ist ohr angegebenen Gründ eingereichten Fassu	en nach Au	uffassu	ung der Behör	de über den Offen		
		(Auf Ersatzblätter, die beizufügen).	e solche Är	nderun	ngen enthalter	, ist unter Punkt 1	hinzuweisen;sie	sind diesem Bericht
6.	Etwa	aige zusätzliche Bemo	erkungen:			÷.		
V.		ründete Feststellung erblichen Anwendba						en Tätigkeit und der stellung
1.	Fest	stellung						
	Neu	heit (N)		Ja: Nein:	Ansprüche Ansprüche	1-15		
	Erfin	iderische Tätigkeit (E	Τ)	Ja:	Ansprüche	1-15		

Nein: Ansprüche

Ja: Ansprüche 1-15 Nein: Ansprüche

2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)

#### 1. Sektion V:

Die Dokumente des Internationalen Recherchenberichtes werden wie folgt als relevant betrachtet:

D1 = US 5 389 226 A (SCRUGGS DAVID M ET AL) 14. Februar 1995 (1995-02-14) D2 = PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 09, 31. Juli 1998 (1998-07-31) & JP 10 096077 A (INOUE AKIHISA; YKK CORP), 14. April 1998 (1998-04-14) D3 = CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 123, no. 6, 7. August 1995 (1995-08-07) Columbus, Ohio, US; abstract no. 62895, WANG, MAOCEI ET AL: "Laser coating with amorphous PdCuSi alloy" XP002136889 & ZHONGGUO JIGUANG (1995), A22(3), 228-32,1995

D4 = CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 113, no. 6, 6. August 1990 (1990-08-06) Columbus, Ohio, US; abstract no. 50666, KOLAWA, E. ET AL: "Amorphous tantalumsilicide nitride thin-film alloys as diffusion barrier aluminum/silicon metalizations" XP002136890 & J. VAC. SCI. TECHNOL., A (1990), 8(3, PT. 2), 3006-10 ,1990 D5 = WO 92 13111 A (CENTRE NAT RECH SCIENT) 6. August 1992 (1992-08-06) D6 = EP 0 354 391 A (MASUMOTO TSUYOSHI ;YOSHIDA KOGYO KK (JP)) 14. Februar 1990 (1990-02-14)

D7 = DATABASE WPI Section Ch, Week 198941 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M13, AN 1989-293337 XP002136891 & DD 267 742 A (VEB HARTMET IMMELB), 10. Mai 1989 (1989-05-10)

D8 = DE 42 16 150 A (HASHIMOTO KOJI ;YOSHIDA KOGYO KK (JP)) 19. November 1992 (1992-11-19)

D9 = EP 0 576 366 A (NEYRPIC) 29. Dezember 1993 (1993-12-29)

- Die vorliegenden Ansprüche 1-15 werden als Produktansprüche "per se" interpretiert. Das bedeutet, daß die Gegenstände (=beschichtete Bauteile) dieser Ansprüche neu und erfinderisch sein müssen, unabhängig von ihrer beabsichtigten Verwendung oder ihrem Herstellungsverfahren. Daher ist jedes Dokument, das ein solches beschichtetes Bauteil offenbart, als neuheitsschädlich für diesen Gegenstand Bauteil zu betrachten - sogar, wenn dieses beschichtete Bauteil nach einem anderen Verfahren hergestellt wurde oder für einen anderen Zweck verwendet wird.
- 1.2 Dokument D1 offenbart die galvanische Abscheidung einer amorphen

mikrokristallinen (nanokristallinen) Ni-W-Legierung auf einem Substrat (z.B. 60 Gew.% Ni, 39 Gew.% W und 1 Gew.% B) aus einem Bad enthaltend ca. 0.034-0.047 Mol/l Ni. ca. 0.15-0.28 Mol/I W, ca. 0.13-0.43 Mol/I Hydroxykarbonsäure und kein oder ca. 0.077-0.15 Mol/l B; das Bad weist einen pH im Bereich von ca. 6-9 auf und die Abscheidung erfolgt bei einer Temperatur von ca. 100-140°F (=37.8-60°C) (vgl. Spalte 1, Zeilen 11-14; Spalte 2, Zeilen 19-59; Spalte 3, Zeile 28 bis Spalte 4, Zeile 5; Figuren 1-4; Ansprüche 1-22). D1 erwähnt die Beschichtung von inneren Teilen von Verbrennungskraftmaschinen (vgl. Spalte 5, Zeilen 43-52) und die Legierungen mit oder ohne Bor (vgl. Tabelle II) gemäß den Beispielen wurden auf einem Stahlblech abgeschieden (vgl. Spalte 6, Zeilen 39-44; Tabellen I-III).

Die mit einer Ni-W-Legierung beschichteten Stahlbleche fallen nicht mehr unter die Formulierung des vorliegenden Anspruches 1. Des weiteren erlaubt Dokument D1 nicht, die anderen beanspruchten Legierungen überhaupt herzuleiten, ganz zu schweigen in naheliegender Weise.

1.3 Dokument D2 offenbart die Herstellung funktioneller Gradientenbeschichtungen mit einer Dicke von | 0.1 mm einer Al-Basislegierung AIM, bei der M für ein oder mehrere Elemente aus der Gruppe Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ti, Zr, Y, Seltenerdmetalle und Mischmetall steht (vgl. Zusammenfassung). Die Beschichtung erfolgt mittels Elektronenstrahlverdampfung dieser Legierung, z.B. einer AlNiCe-Legierung aus einem Tiegel enthaltend diesselbe (vgl. Zusammenfassung; Japanisches Original, Figuren 1-8).

Das beschriebene AlNiCe beschichtete Bauteil (Substrat) gemäß D2, das mittels PVD-Verfahrens erhalten wurde und daher - in Analogie zu den verwendeten Verfahren der vorliegenden Anmeldung (vgl. Seite 3, Zeilen 6-10; Anspruch 6) - ebenfalls eine amorphe oder nanokristalline Metallschicht aufweisen müßte, fällt aber nicht mehr unter die beanspruchten Legierungen des vorliegenden Anspruches 1. Somit ist das Dokument D2 als nicht mehr relevant zu betrachten.

Dokument D3 offenbart die Beschichtung eines Kupfersubstrats mit einer Ni-P-Schicht und nachfolgend mittels Lasers mit einer amorphen PdCuSi-Legierung (vgl. Zusammenfassung). PdCuSi-Legierungen sind vom vorliegenden Anspruch 1 nicht mehr umfaßt. Das Dokument D3 erlaubt nicht, die verbliebenen Legierungen gemäß

Anspruch 1 überhaupt herzuleiten. D3 ist somit nicht mehr relevant.

- 1.5 Dokument D4 offenbart ebenfalls die Beschichtung eines Kupfersubstrats mit einer ersten Ni-P-Schicht und darauf, mittels Lasers, mit einer amorphen PdCuSi-Legierung (vgl. Zusammenfassung). Das beschichtete Cu-Teil gemäß D4 ist nunmehr von den Ansprüchen ausgeschlossen. Dokument D4 ermöglicht auch nicht, die weiteren Legierungen gemäß Anspruch 1 überhaupt herzuleiten, insbesondere in naheliegender Weise.
- 1.6 Dokument D5 offenbart die Beschichtung von Substraten mit Al-Legierungen der Type  $Al_aCu_bCo_{b'}(B,C)_cM_dN_el_f$ , wobei a+b+c+d+e+f=100;  $a \ge 50$ ,  $0 \le b < 14$ ,  $0 \le b' \le 22$ , 0<b+b'≤30, 0≤c≤5, 8≤d≤30, 0≤e≤4, f≤2; M ist eines oder mehrere Elemente aus der Gruppe Fe, Cr, Mn, Ni, Ru, Os, Mo, V, Mq, Zn, Pd; N ist eines oder mehrere Elemente aus der Gruppe W, Ti, Zr, Hf, Rh, Nb, Ta, Y, Si, Ge und den Seltenerdelementen: I sind unvermeidliche Verunreinigungen aus den Herstellungsprozessen; wobei diese Legierungen zumindest 30 Massen% von einer oder mehreren Quasikristallinen Phasen enthalten (vgl. Anspruch 1). D5 ist somit nicht relevant für die vorliegende Anmeldung.
- 1.7 Dokument D6 offenbart Al-Legierungen der Type AlaNibXcNd, bei der X ein Metallelement aus Y und Zr ist; und a, b, c und d innerhalb bestimmter Atom%-Bereiche liegen müssen, wobei diese Legierungen zumindest 50 Vol.% als amorphe dünne Schichten mittels Sputtering, Vakuumbeschichten oder Ionenplattierens aufgebracht werden (vgl. Zusammenfassung; Anspruch 1; Beispiele). D6 ist somit nicht relevant für die vorliegende Anmeldung.
- 1.8 Dokument D7 offenbart die Herstellung einer metallischen Glasstruktur durch Behandlung von Karbiden, Nitriden, Boriden und/oder Oxiden der Übergangselemente der Gruppen IV-VI des Periodensystems mittels eines Laser- oder Elektronenstrahls (vgl. Zusammenfassung). D7 ist somit auch nicht relevant für die vorliegende Anmeldung.
- 1.9 Dokument D8 offenbart eine hochkorrosionsfeste amorphe Legierung der Type X<sub>a</sub>Cr<sub>b</sub>M<sub>c</sub>, mit einem Gehalt von 30-75 At.% Cr, wobei der Rest im wesentlichen ein aus der Gruppe Ti und Zr bestehenden Gruppe ist, und M wenigstens ein Element aus der

Gruppe Mg, Al, Fe, Co, Ni, Cu, Mo und W ist; und bei der a>20, 20≤b≤75, 0<c≤20 und a+b+c=100 ist (vgl. Anspruch 1; Beispiele). D8 ist zutreffend in der vorliegenden Anmeldung gewürdigt und nicht besonders relevant.

- 1.10 Dokument D9 offenbart eine amorphe Legierung der allgemeinen Formel T<sub>a</sub>Cr<sub>b</sub>Zr<sub>c</sub>B<sub>d</sub>M<sub>e</sub>M'<sub>f</sub>X<sub>q</sub>I<sub>h</sub>, mit a+b+c+d+e+f+g+h=100; wobei T aus Ni, Co oder beide zusammen mit Fe mit 3<Fe<82 At.% und 3<a<85 At.%; M ist eines oder mehrere Elemente aus der Gruppe Mn, Cu, V, Ti, Mo, Ru, Hf, Ta, W, Nb, Rh mit 0<f<4 At.%; und X ist eines oder mehrere Metalloide ausgewählt aus C, P, Ge und Si mit 0<g<17 At.%; und I repräsentiert die unvermeidlichen Verunreinigungen; h<1 At.% und 5≤b≤25; 5≤c≤15; 5≤d<18 (vgl. Ansprüche 1-14). D9 ist daher nicht besonders relevant.
- 1.11 UnterBerücksichtigung der Aufgabenstellung, der Bereitstellung von Legierungen für eine Verschleißschutzschicht, welche mechanisch z.B. durch Reibung oder fluidisch beaufschlagte Oberflächen von Bauteilen gegen Verschleiß schützt und deren Lebensdauer erhöht, kann somit eine erfinderische Tätigkeit anerkannt werden, da die vorliegenden Dokumente die Anmeldungsgegenstände der Ansprüche 1-15 überhaupt nicht herleiten lassen.
- 1.12 Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß die Ansprüche 1-15 die Erfordernisse von Artikel 33(2) und (3) PCT erfüllen. Die gewerbliche Anwendbarkeit der beanspruchten beschichteten Bauteile z.B. im Motoren oder Turbinenbereich ist offensichtlich.

1

#### Verschleißschutzschicht

Die Erfindung betrifft eine Verschleißschutzschicht, die auf eine zu schützende Oberfläche eines mechanisch und/oder strömungsmechanisch beanspruchten Bauteils aufgebracht ist und im wesentlichen aus amorphen oder amorph-nanokristallinen Metallen besteht.

Durch Reibung mechanisch beanspruchte oder umströmte Bauteile unterliegen im allgemeinen abrasivem oder erosivem Verschleiß. Im Bereich der Verbrennungskraftmaschinen tritt dieser z.B. bei Kolbenmotoren an Ventilen, Kolben od.dgl. auf. Im Bereich der Gasturbinen sind die umströmten Bauteile darüber hinaus gegen Erosion und Korrosion zu schützen.

Aus der Zeitschrift Metall, 36. Jahrgang (August 1982), Seiten 841 bis 853 ist bekannt, amorphe Metallbänder aufgrund ihrer guten Korrosionsbeständigkeit und ihrer hohen Härte und Abriebfestigkeit auf Turbinenschaufeln von Flugzeugtriebwerken aufzuschweißen, wobei dazu amorphe Metalle auf Eisenbasis und die Herstellung von Metallbänder mittels kontinuierlicher Abschreckmethoden vorgeschlagen werden.

Die DE 38 00 454 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Korrosions- und Verschleißschutzschichten und Formkörpern aus metallischen, amorphen Werkstoffen, wobei aus metallischen Legierungen zunächst ein pulvermetallurgisch weiterverarbeitbares, amorphes Pulver hergestellt und dieses anschließend z.B. durch Plasmaspritzen auf das Substrat aufgebracht wird.

25

30

35

15

Aus der DE 38 14 444 A1 sind hochkorrosionsbeständige, amorphe Legierungen bekannt, die im wesentlichen aus wenigstens einem Element aus der Gruppe von Ta und Nb bestehen und zusätzlich wenigstens ein Element aus der Gruppe Ti und Zr aufweisen können, wobei stets Cu Bestandteil ist. Aus diesen Elementen werden zahlreiche Legierungen auf Cu-Basis offenbart, die durch Spritzabscheiden auf ein Substrat aufgebracht werden.

Die DE 42 16 150 A1 offenbart hochkorrosionsfeste, amorphe Legierungen auf der Basis von Ti oder Zr und Cr, die eine hohe Korrosions- und Verschleißfestigkeit aufweisen sollen und durch Sputtering oder Zerstäuben auf ein Substrat aufgebracht werden.

10

15

Aus der DE 689 03 073 T2 ist ein dünner, korrisions- und hitzefester Film aus einer Aluminiumlegierung sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung bekannt, wobei die Legierung als weitere Elemente Ni, Zr oder Y enthält und durch Dünnfilm-Bildungstechniken, wie Kathodenzerstäubung, Vakuumabscheidung oder Ionenplattierung, auf ein Substrat, wie z.B. ein Draht oder ein Fillament, aufgebracht wird.

Die US 5,389,226 offenbart das galvanische Abscheiden einer amorphen, mikrokristallinen (einschließlich nanokristallinen) Ni-W-Legierung auf einem Substrat, wie einem Teil eines Verbrennungsmotors, wobei die Beschichtung eine große Härte aufweist und gegen Verschleiß und Korrossion widerstandsfähig ist.

Aus der JP 10096077 A ist eine Gradientenbeschichtung mit einer über 0,1 mm liegenden Dicke bekannt die aus einer Al-Legierung, einem Element aus der Gruppe Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ti, Zr und Y, Seltenerdmetallen sowie einem Mischmetall durch Elektronenstrahlabscheiden auf einem Substrat hergestellt wird, wobei die Härte der Beschichtung durch das Verhältnis zwischen Al und dem Element aus der genannten Gruppe variiert wird.

Aus Chemical Abstracts XP 002136889 ist die Beschichtung eines eine erste, amorphe Schicht aus einer Ni-P-Legierung aufweisenden Kupferdrahts mit einer amorphen PdCu-Si-Legierung mittels Lasers bekannt, durch die elektrische Kontaktelemente widerstandsfähiger gegen Auflösen und Abtrag werden sollen.

Das der Erfindung zugrundeliegende Problem besteht darin, eine Verschleißschutzschicht der eingangs beschriebenen Gattung zu schaffen, welche mechanisch, z.B. durch
Reibung, oder fluidisch beaufschlagte Oberflächen von Bauteilen gegen Verschleiß
schützt und deren Lebensdauer erhöht. Es sollen dafür geeignete Legierungen bereitgestellt werden.

30

Die Lösung des Problems ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht aus einer Legierung auf Cu-Al-Ti (oder –Ta oder –Zr)- oder Pt-Al-Si- oder Ta-Si-N-Basis, wenigstens einem Seltenerdmetall und einem Übergangsmetall wie Cu oder Ni oder Co besteht.

Der Vorteil solcher Verschleißschutzschichten besteht darin, daß ihre Legierungen anders als herkömmliche kristalline Metalle durch ihre amorphe bzw. glasartige Struktur keine Korngrenzen aufweisen und so einerseits eine hohe Festigkeit gegen abrasiven oder erosiven Verschleiß und andererseits ein hohes elastisches Rückstellvermögen besitzen.

In einer nicht erfindungsgemäßen Ausgestaltung besteht die Schicht im wesentlichen aus einer Legierung auf Ni-W-Basis, wobei die Legierung Ni-reich sein kann und lediglich zwischen 20 und 40 Atom-% W enthalten kann. Zur Erzielung der amorphen oder amorph und nanokristallinen Metallstruktur kann die Legierung auf kostengünstige Weise galvanisch auf der Oberfläche des zu beschichtenden Bauteils abgeschieden werden. Eine solche als amorphes oder amorph-nanokristallines Metall vorliegende Legierung weist insbesondere aufgrund des Elements W eine große Härte auf und ist außerordentlich verschleißfest und temperaturbeständig.

15

20

25

30

35

10

5

In einer alternativen Ausgestaltung kann die Verschleißschutzschicht im wesentlichen aus einer Legierung auf Cu-Al-Ti (oder -Ta oder -Zr)- oder Pt-Al-Si- oder Ta-Si-N-Basis bestehen, wobei die Schicht mittels PVD-Verfahren (Physical Vapour Deposition) auf die Oberfläche des Bauteils aufgebracht sein kann und insbesondere Ta-Si-N für Anwendungen bei höheren Temperaturen geeignet ist.

Die Verschleißschutzschicht kann in einer nicht erfindungsgemäßen Ausführung im wesentlichen aus einer Legierung auf Zr-Ti-Basis bestehen, wobei die amorphe oder amorph und nano-kristalline Metallstruktur durch Aufbringen der Legierung aus der Schmelze hergestellt ist.

Alternativ kann die Verschleißschutzschicht in einer nicht erfindungsgemäßen Ausführung im wesentlichen aus einer Legierung auf Fe-Cr-B-Basis bestehen, wobei die Legierung bevorzugt eisenreich ist und etwa 70 Atom-% Fe enthält. Eine solche Verschleißschuztschicht kann z.B. durch thermische Spritzverfahren auf die Oberfläche des Bauteils aufgebracht sein.

In einer weiteren nicht erfindungsgemäßen Ausgestaltung kann die Verschleißschutzschicht im wesentlichen aus einer Legierung aus Al, wenigstens einem Seltenerdmetall und einem Übergangsmetall wie z.B. Cu oder Ni oder Co bestehen.

Bevorzugt ist die Schicht am Fuß einer Schaufel einer Gasturbine zum Schutz gegen Fretting aufgebracht, da dort während des Betriebs der Gasturbine ein hoher Reibverschleiß unter hochfrequenter Wechselbeanspruchung mit kleinen Amplituden auftritt.

5

10

In einer anderen Ausgestaltung kann die Verschleißschutzschicht auf einem im wesentlichen aus faserverstärkten Kunststoff (FVK) bestehenden Bauteil aufgebracht sein, um dieses gegen Erosion zu schützen. Bei FVK-Schaufeln für Verdichter von Gasturbinen sind als Erosionsschutz z.B. metallische Folien, Filze, Drahtgeflechte oder Lacke bekannt, die im Hinblick auf die Fertigungskosten oder die geforderte Lebensdauer nachteilig und noch nicht anwendbar sind.

15

Bei einem alternativen Ausführungsbeispiel kann die Verschleißschutzschicht auf einem als Scheibe oder Ring ausgebildeten Rotorträger bzw. -kranz eines integral beschaufelten FVK-Rotors einer Gasturbine als Schutz gegen abrasiven und/oder erosiven Verschleiß aufgebracht sein.

Bei einer alternativen Anwendung ist die Verschleißschutzschicht auf ein Bauteil eines Hubkolbenmotor, wie z.B. ein Ventil, eine Nockenwelle, eine Kurbelwelle, einen Kolbenring oder einen Kolbenbolzen aufgebracht.

Weiter Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen beschrieben.

25

20

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf eine Zeichnung näher erläutert. Es zeigt:

- Fig. 1 eine schematische Darstellung der Struktur eines amorphen Metalls,

30

Fig. 2 eine schematische Darstellung auf die Struktur eines amorphen und nano- bzw. teilkristallinen Metalls,

Fig. 3 eine schematische und perspektivische Ansicht einer FVK-Schaufel mit einem Ausführungsbeispiel der erfindungsgemäßen Verschleißschutzschicht,

25

30

- Fig. 4 eine schematische und perspektivische Ansicht einer metallischen Schaufel mit einem alternativen Ausführungsbeispiel der erfindungsgemäßen Verschleißschutzschicht und
- Fig. 5 eine schematische und perspektivische Ansicht eines FVK-Rotors mit einem weiteren alternativen Ausführungsbeispiel der erfindungsgemäßen Verschleißschutzschicht.
- Fig. 1 zeigt schematisch die Gefügestruktur eines amorphen Metalls, bei dem die Elemente nicht, wie z.B. bei Ti, in einer festen, kristallinen Struktur angeordnet sind, sondern ohne regelmäßiges Kristallgitter ungeordnet vorliegen (Bereich 1). Die dadurch fehlenden Korngrenzen führen dazu, daß amorphe oder amorph und nanokristalline Metalle eine hohe Verschleißfestigkeit und Vickers-Härte aufweisen. Zudem tritt anders als bei den kristallinen Metallen bei einer Beanspruchung keine Versprödung und Kaltverfestigung auf.
  - Fig. 2 zeigt schematisch die Struktur eines amorphen und nano- bzw. teilkristallinen Metalls, bei dem die Elemente zum einen ungeordnet in einer amorphen Struktur (Bereich 1) und zum anderen kleinere Bereiche in einer kristallinen Struktur vorliegen (Bereich 2). Auch solche amorph- und nano- bzw. teilkristallinen Metalle weisen eine hohe Festigkeit gegen abrasiven oder erosiven Verschleiß auf und besitzen eine hohe Vickers-Härte.
  - Fig. 3 zeigt eine schematische und perspektivische Ansicht einer im ganzen mit 3 bezeichneten Schaufel einer Gasturbine, bei der ein Schaufelblatt 4 aus faserverstärktem Kunststoff besteht und an einem metallischen, aus einer Ti-Basislegierung bestehenden Schaufelfuß 5 befestigt ist. Eine solche Schaufel 3 wird beispielsweise in einem Verdichter eingesetzt und mit ihrem Schaufelfuß 5 an einem Rotorkranz bzw. -träger lösbar oder auch mit einem geeigneten Schweißverfahren integral befestigt. Die Ausbildung des Schaufelblatts 4 aus faserverstärktem Kunststoff erweist sich im Hinblick auf die Gewichtsreduzierung als vorteilhaft. Nachteile bestehen jedoch in ihrem im allgemeinen unzureichenden Verschleißverhalten gegen Erosion. Aus diesem Grund wird das Schaufelblatt 4 aus faserverstärktem Kunststoff vollständig mit einer Verschleißschutzschicht 6 versehen, die im wesentlichen aus amorphen oder amorph- und nanokristallinen Metallen besteht.

10

15

20

25

30

Bei der vorliegenden Ausgestaltung wird eine im wesentlichen auf Ni-W-Basis bestehende Legierung ausgewählt, die Ni-reich ist und etwa 30 Atom-% W enthält. Zur Ausbildung der amorphen bzw. amorph- und nanokristallin Struktur wird die Legierung durch galvanisches Abscheiden auf die Oberfläche des Schaufelblatts 4 aus kohlefaserverstärkten Kunststoff aufgebracht. Die mechanischen Eigenschaften sowie das Verschleißverhalten der Verschleißschutzschicht 6 läßt sich durch die Parameter Temperatur, Spannung sowie die Chemie des galvanischen Bads einstellen. Insbesondere die Härte der Verschleißschutzschicht 6 läßt sich zudem durch eine abschließende Wärmebehandlung bei Temperaturen zwischen etwa 100 °C und 500 °C erhöhen. Alternativ können auch lediglich einzelne Abschnitte der Schaufel 3, wie die Eintrittskante oder die Schaufelspitze mit der Verschleißschutzschicht 6 versehen sein. Diese könnte auch aus einer Legierung auf Cu-Al-Ti (oder –Ta oder –Zr)- oder Pd-Cu-Si- oder Pt-Al-Si- oder Ta-Si-N-Basis bestehen, da diese Legierungen insbesondere in Verbindung mit ihrer amorphen oder amorph-nanokristallinen Metallstruktur verschleißfest, hart und temperaturbeständig sind.

Fig. 4 zeigt eine metallische (Lauf-)Schaufel 7 eines Verdichters einer Gasturbine, die einen Schaufelfuß 8 mit einem Tannenbaumprofil 9 zur lösbaren Befestigung an einem Rotor aufweist. Die Schaufel ist aus Ti-Al pulvermetallurgisch hergestellt. Alternativ könnte die Verschleißschutzschicht 6 auch auf gegossene oder geschmiedete Schaufeln oder andere Bauteile einer Gasturbine aufgebracht werden. Während des Betriebs der Gasturbine tritt am Schaufelfuß 8 der Schaufel 7 häufig sog. Fretting auf. Zur Vermeidung des dadurch verursachten Verschleißes und mithin zur Erhöhung der Lebensdauer ist die Schaufel 7 an ihrem Schaufelfuß 8 und insbesondere im Bereich des Tannenbaumprofils 9 mit einer im wesentlichen aus amorphen oder amorph-nanokristallinen Metallen bestehenden Verschleißschutzschicht 6 geschützt. Die Verschleißschutzschicht 6 besteht im wesentlichen aus einer Legierung auf Pd-Cu-Si-Basis und ist durch ein PVD-Verfahren auf die gegen Fretting zu schützende Oberfläche des Schaufelfußes 8 aufgebracht. Eine solche Verschleißschutzschicht 6 zeichnet sich neben den guten mechanischen Eigenschaften insbesondere auch durch eine gute Oxidationsbeständigkeit aus. Für Anwendungen bei höheren Temperaturen kann die Verschleißschutzschicht 6 alternativ aus einer Legierung auf Ta-Si-N-Basis bestehen.

10

15

20

Im vorliegenden Anwendungsfall gemäß Fig. 4 ist alternativ auch eine aus amorphen oder amorph-nanokristallinen Metallen bestehende Verschleißschutzschicht 6 aus einer Legierung auf Fe-Cr-B-Basis geeignet, die eisenreich ist und etwa 70 Atom-% Fe enthält. Die gewünschte, wenigstens bereichsweise amorphe Struktur dieser Legierung läßt sich beim Aufbringen durch thermisches Spritzen einstellen.

Fig. 5 zeigt einen integral beschaufelten Rotor 10 einer Gasturbine, an dessen Umfangsfläche 11 mehrere, im allgemeinen äquidistant angeordnete und sich im wesentlichen in Radialrichtung erstreckende Schaufeln 12 integral befestigt sind. Ein solcher Rotor 10 wird z.B. integral aus kohlefaserverstärktem Kunststoff hergestellt und weist ein schlechtes Verschleißverhalten auf. Zur Verbesserung des Widerstands gegen abrasiven und erosiven Verschleiß während des Betriebs wird der Rotor 10 mit einer Verschleißschutzschicht 6 aus einer Legierung auf Ni-W-Basis versehen, die Ni-reich ist, etwa 35 Atom-% W enthält und zur Ausbildung der amorphen bzw. amorph-nanokristallinen Struktur durch galvanisches Abscheiden auf der Oberfläche des Rotors 10 hergestellt ist.

Alternativ kann der Rotor 10 an den vorgenannten Bereichen mit einer Schicht 6 aus einer Legierung aus Al, wenigstens einem Seltenerdmetall und einem Übergangsmetall wie Cu, oder Ni oder Co beschichtet werden, da diese Legierungen in Verbindung mit ihrer amorphen oder amorph-nanokristallinen Metallstruktur verschleißfest und temperaturbeständig sind.

#### Patentansprüche

1. Beschichtetes Bauteil mit einer Verschleißschutzschicht, die auf eine zu schützende Oberfläche des mechanisch und/oder strömungsmechanisch beanspruchten Bauteils aufgebracht ist und im wesentlichen aus amorphen oder amorphnanokristallinen Metallen besteht, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht (6) aus einer Legierung auf Cu-Al-Ti- oder Cu-Al-Ta- oder Cu-Al-Zr- oder Pt-Al-Si- oder Ta-Si-N-Basis, wenigstens einem Seltenerdmetall und einem Übergangsmetall besteht.

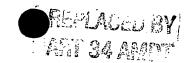
10

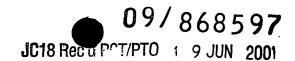
5

- 2. Bauteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Übergangsmetall Cu oder Ni oder Co ist.
- Bauteil nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekenn zeichnet, dass die Schicht (6) durch galvanisches Abscheiden auf die Oberfläche des Bauteils aufgebracht ist.
  - 4. Bauteil nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht (6) aus der Schmelze auf die Oberfläche des Bauteils aufgebracht ist.

- 5. Bauteil nach Ansprch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht (6) mittels PVD-Verfahren auf die Oberfläche des Bauteils aufgebracht ist.
- 6. Bauteil nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht (6)
   durch thermisches Spritzen auf die Oberfläche des Bauteils aufgebracht ist.
  - 7. Bauteil nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, gekennzeichnet durch eine Ausführung als Bauteil einer Verbrennungskraftmaschine.
- 30 8. Bauteil nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, gekennzeichnet durch eine Ausführung als gas- oder heißgasumströmtes Bauteil einer Gasturbine.

- Bauteil nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, gekennzeichnet durch eine Ausführung als Schaufel (7) einer Gasturbine, an deren Fuß (8,9) die Schicht (6) zum Schutz gegen Fretting aufgebracht ist.
- 10. Bauteil nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Bauteil im wesentlichen aus faserverstärktem Kunststoff (FVK) besteht.
- 11. Bauteil nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, gekennzeichnet durch eine Ausführung als FVK-Schaufel (3,12) und/oder einem als Scheibe oder Ring ausgebildeten Träger eines integral beschaufelten FVK-Rotors (10), auf die/den die Schicht (6) zum Schutz gegen Erosion und/oder Korrosion aufgebracht ist.
- 12. Bauteil nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, gekennzeichnet durch eine metallische Ausführung.
  - 13. Bauteil nach Anspruch 12, gekennzeichnet durch eine Ausführung aus einer Legierung auf Ti- oder Ni- oder Co- oder Fe-Basis.
  - 14. Bauteil nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch eine Ausführung als Radreifen eines Schienenfahrzeugs, auf dem die Schicht (6) aufgebracht ist.
- 15. Bauteil nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, gekennzeichnet durch eine Ausführung als Bauteil eines Hubkolbenmotors, wie ein Ventil, eine Nockenwelle, eine Kurbelwelle, einen Kolbenring oder einen Kolbenbolzen, auf das die Schicht (6) aufgebracht ist.





[10537/105]

#### WEAR-RESISTANT LAYER

19 JUN 2001

The invention relates to a wear-resistant layer which is applied to a surface, which is to be protected, of a component which is subjected to mechanical and/or fluidic loads and substantially comprises amorphous or amorphous-nanocrystalline metals.

Components which are subjected to mechanical stresses from friction or around which media flow are generally subject to abrasive or erosive wear. In the field of internal-combustion engines, this wear occurs, for example in the case of piston engines, on valves, pistons or the like. In the field of gas turbines, furthermore, the components around which media flow need to be protected against erosion and corrosion.

15 It is known from the journal Metall, volume 36 (August 1982), pages 841 to 853, to weld amorphous metal strips, on account of their good corrosion resistance and their high hardness and resistance to abrasion, to turbine blades of aircraft engines; amorphous iron-base metals and the production of the metal strips using continuous quenching methods are proposed for this purpose.

De 38 00 454 Al has disclosed a process for the production of corrosion-resistant and wear-resistant layers and shaped bodies made from metallic, amorphous materials, in which first of all an amorphous powder which can be processed further by powder metallurgy is produced from metallic alloys, and this powder is then applied to the substrate, for example by plasma spraying.

DE 38 14 444 A1 has disclosed amorphous alloys which are highly resistant to corrosion and substantially comprise at least one element selected from the group consisting of Ta and Nb and in addition may have at least one element selected from

5

10

25

the group consisting of Ti and Zr, with Cu also always being a constituent. Numerous Cu-base alloys made from these elements are disclosed, and these alloys are applied to a substrate by spray deposition.

5

DE 42 16 150 Al discloses highly corrosion-resistant amorphous alloys based on Ti or Zr and Cr, which are said to have a high resistance to corrosion and wear and are applied to a substrate by sputtering or atomization.

10

DE 689 03 073 T2 has disclosed a thin, corrosion-resistant and heat-resistant film made from an aluminium alloy and a process for its production, in which the alloy contains, as further elements, Ni, Zr or Y and is applied by thin-film formation techniques, such as cathode sputtering, vacuum deposition or ion plating, to a substrate, such as for example a wire or a filament.

. 20

15

The problem on which the invention is based consists in providing a wear-resistant layer of the generic type described in the introduction, which protects component surfaces which are acted on mechanically, for example by friction, or fluidically against wear and increases the service life of these components. Suitable alloys are to be provided for this purpose.

25

30

According to the invention, the solution to this problem is characterized in that the layer substantially comprises an Ni-W-base alloy or substantially comprises an alloy based on Cu-Al-Ti(or -Ta or -Zr) or Pd-Cu-Si or Pt-Al-Si or Ta-Si-N, or substantially comprises an alloy of Al, at least one rare earth and a transition metal, such as Cu or Ni or Co.

35

The advantage of wear-resistant layers of this type is that their alloys, unlike conventional crystalline metals, on account of their amorphous or vitreous structure, do not have any grain boundaries and therefore on the one hand have a high

resistance to abrasive or erosive wear and on the other hand have a high elastic restoring capacity.

In one configuration of the invention, the layer substantially.

5 comprises an Ni-W-base alloy, in which case the alloy may be Ni-rich and contain only between 20 and 40 atomic % of W. To achieve the amorphous or amorphous and nanocrystalline metal structure, the alloy may inexpensively be electrodeposited on the surface of the component to be coated. An alloy of this type which is present in the form of amorphous or amorphous-nanocrystalline metal has a high hardness, in particular on account of the element W, and is extremely wear-resistant and temperature-resistant.

In an alternative configuration, the wear-resistant layer may substantially comprise an alloy based on Cu-Al-Ti (or -Ta or - Zr) or Pd-Cu-Si or Pt-Al-Si or Ta-Si-N, in which case the layer can be applied to the surface of the component by means of PVD (physical vapour deposition) processes, and in particular Ta-Si-N is suitable for applications at elevated temperatures.

The wear-resistant layer may substantially comprise an alloy based on Zr-Ti, in which case the amorphous or amorphous and nanocrystalline metal structure is produced by applying the alloy from the melt.

Alternatively, the wear-resistant layer may substantially comprise an alloy based on Fe-Cr-B, in which case the alloy is preferably iron-rich and contains approximately 70 atomic % of Fe. A wear-resistant layer of this type may be applied to the surface of the component by, for example, thermal spraying processes.

In a further configuration of the invention, the wearresistant layer may substantially comprise an alloy of Al, at

25

least one rare earth and a transition metal, such as for example Cu or Ni or Co.

The layer is preferably applied to the root of a blade of a gas turbine to protect against fretting, since in that region, while the gas turbine is operating, a high level of frictional wear with high-frequency alternating loads with low amplitudes occurs.

- In another configuration, the wear-resistant layer may be applied to a component which substantially comprises fibre-reinforced plastic (FRP), in order to protect this component against erosion. In the case of FRP blades for compressors of gas turbines, examples of known means for protecting against erosion are metallic foils, felts, wire meshes or coating materials, which have drawbacks in terms of the manufacturing costs or the required service life and are not yet usable.
- In an alternative exemplary embodiment, the wear-resistant
  layer may be applied to a rotor carrier or rotor ring, which
  is designed as a disc or a ring, of an integrally bladed FRP
  rotor of a gas turbine, as protection against abrasive and/or
  erosive wear.
- In an alternative use, the wear-resistant layer is applied to a component of a reciprocating engine, such as for example a valve, a camshaft, a crankshaft, a piston ring or a piston pin.
- 30 Further configurations of the invention are described in the subclaims.

In the text which follows, the invention is explained in more detail on the basis of exemplary embodiments and with reference to a drawing, in which:

35

Fig. 1 diagrammatically depicts the structure of an amorphous metal,

Fig. 2 diagrammatically depicts the structure of an amorphous and nanocrystalline or partially crystalline metal,

Fig. 3 shows a diagrammatic and perspective view of an FRP blade with an exemplary embodiment of the wear-resistant layer according to the invention,

10

5

- Fig. 4 shows a diagrammatic and perspective view of a metallic blade with an alternative exemplary embodiment of the wear-resistant layer according to the invention, and
- Fig. 5 shows a diagrammatic and perspective view of an FRP rotor with a further alternative exemplary embodiment of the wear-resistant layer according to the invention.
- Fig. 1 diagrammatically depicts the microstructure of an
  20 amorphous metal, in which the elements are not, as is the case
  with Ti, for example, arranged in a fixed, crystalline
  structure, but rather are arranged randomly without a regular
  crystal lattice (region 1). The grain boundaries which are
  absent as a result lead to amorphous or amorphous and
  25 nanocrystalline metals having a high resistance to wear and a
  high Vickers hardness. Moreover, unlike with the crystalline
  metals, there is no embrittlement and strain hardening.
- Fig. 2 diagrammatically depicts the structure of an amorphous and nanocrystalline or partially crystalline metal, in which the elements are in part arranged randomly in an amorphous structure (region 1) and in part are in the form of relatively small regions with a crystalline structure (region 2).

  Amorphous and nanocrystalline or partially crystalline metals of this type also have a high resistance to abrasive or erosive wear and have a high Vickers hardness.

5

NY01 382999 v 1

Fig. 3 shows a diagrammatic and perspective view of a blade of a gas turbine which is denoted overall by 3 and in which a blade 4 consists of fibre-reinforced plastic and is attached to a metallic blade root 5 consisting of a Ti-base alloy. A blade 3 of this type is used, for example, in a compressor and its blade root 5 is attached to a rotor ring or rotor carrier releasably or alternatively integrally using a suitable welding process. The fact that the blade 4 is formed from fibre-reinforced plastic has proven advantageous with a view to reducing weight. However, drawbacks include the material's generally inadequate wear resistance to erosion. For this reason, the blade 4 made from fibre-reinforced plastic is completely provided with a wear-resistant layer 6, which substantially comprises amorphous or amorphous and nanocrystalline metals.

5

10

15

20

25

30

35

In the present configuration, an alloy which substantially comprises Ni-W, is Ni-rich and contains approximately 30 atomic % of W is selected. To form the amorphous or amorphous and nanocrystalline structure, the alloy is applied to the surface of the blade 4 made from carbon fibre-reinforced The mechanical properties and plastic by electrodeposition. the wear resistance of the wear-resistant layer 6 can be set using the parameters temperature, voltage and chemistry of the electrodeposition bath. In particular, the hardness of the wear-resistant layer 6 can also be increased by a final heat treatment at temperatures between approximately 100°C and 500°C. Alternatively, it is also possible for only individual sections of the blade 3, such as the leading edge or the blade tip, to be provided with the wear-resistant layer 6. layer could also consist of an alloy based on Cu-Al-Ti (or -Ta or -Zr) or Pd-Cu-Si or Pt-Al-Si or Pa-Si-N, since these alloys, in particular in combination with their amorphous or amorphous-nanocrystalline metal structure, are wear-resistant, hard and temperature-resistant.

6

NY01 382999 v 1

Fig. 4 shows a metallic (rotor) blade 7 of a compressor of a gas turbine which has a blade root 8 with a fir-tree profile 9 for releasable attachment to a rotor. The blade is produced by powder metallurgy from Ti-Al. Alternatively, the wearresistant layer 6 could also be applied to cast or forged blades or other components of a gas turbine. While the gas turbine is operating, fretting often occurs at the root 8 of the blade 7. To avoid the resultant wear and therefore to increase the service life, the blade 7 is protected at its root 8 and in particular in the region of the fir-tree profile 9 with a wear-resistant layer 6 which substantially comprises amorphous or amorphous-nanocrystalline metals. resistant layer 6 substantially comprises an alloy based on Pd-Cu-Si and is applied to that surface of the blade root 8 which is to be protected against fretting by a PVD process. In addition to its good mechanical properties, a wearresistant layer 6 of this type is also distinguished by a good resistance to oxidation. For applications at elevated temperatures, the wear-resistant layer 6 may alternatively consist of an alloy based on Ta-Si-N.

In the present application shown in Fig. 4, as an alternative a wear-resistant layer 6 comprising amorphous or amorphous-nanocrystalline metals and made from an alloy based on Fe-Cr-B is also suitable, this layer being iron-rich and containing approximately 70 atomic % of Fe. The desired structure of this alloy, which is amorphous at least in regions, can be established during application by thermal spraying.

Fig. 5 shows an integrally bladed rotor 10 of a gas turbine, to the circumferential surface 11 of which a plurality of blades 12, which are generally arranged equidistantly and extend substantially in the radial direction, are attached. A rotor 10 of this type is produced, for example, integrally from carbon fibre-reinforced plastic and has a poor resistance to wear. To improve the resistance to abrasive and erosive wear during operation, the rotor 10 is provided with a wear-

7

10

15

20

25

30

resistant layer 6 made from an Ni-W-base alloy, which is Ni-rich, contains approximately 35 atomic % of W and, to form the amorphous or amorphous-nanocrystalline structure, is produced on the surface of the rotor 10 by electrodeposition.

5

10

Alternatively, the rotor 10 may, at the abovementioned regions, be coated with a layer 6 of an alloy of Al, at least one rare earth and a transition metal, such as Cu or Ni or Co, since these alloys, in combination with their amorphous or amorphous-nanocrystalline metal structure, are wear-resistant and temperature-resistant.

#### Patent Claims

- 1. Wear-resistant layer which is applied to a surface, which is to be protected, of a component which is subjected to mechanical and/or fluidic loads and substantially comprises amorphous or amorphous-nanocrystalline metals, characterized in that the layer (6) substantially comprises an Ni-W-base alloy or substantially comprises an alloy based on Cu-Al-Ti(or -Ta or -Zr) or Pd-Cu-Si or Pt-Al-Si or Ta-Si-N, or substantially comprises an alloy of Al, at least one rare earth and a transition metal, such as Cu or Ni or Co.
- 2. Wear-resistant layer according to Claim 1, characterized in that the Ni-W-base layer (6) is Ni-rich and contains between 20 and 40 atomic % of W.
- 3. Wear-resistant layer according to Claim 1, characterized in that the layer (6) comprising an alloy of Al, at least one rare earth and a transition metal such as Cu or Ni or Co is aluminium-rich and contains approximately 80 to 90 atomic % of Al.
- 4. Wear-resistant layer according to one or more of the preceding claims, characterized in that the layer (6) is applied to the surface of the component by electrodeposition.
- 5. Wear-resistant layer according to one or more of Claims 1 to 3, characterized in that the layer (6) is applied to the surface of the component from the melt.
- 6. Wear-resistant layer according to one or more of Claims 1 to 3, characterized in that the layer (6) is applied to the surface of the component by means of the PVD process.
- 7. Wear-resistant layer according to one or more of Claims 1 to 3, characterized in that the layer (6) is applied to the surface of the component by thermal spraying.

- 8. Wear-resistant layer according to one or more of the preceding claims, characterized in that the layer (6) is applied to a component of an internal-combustion engine.
- 9. Wear-resistant layer according to one or more of the preceding claims, characterized in that the layer (6) is applied to a gas turbine component around which gas or hot gas flows.
- 10. Wear-resistant layer according to one or more of the preceding claims, characterized in that the layer (6) is applied to the root (8,9) of a blade (7) of a gas turbine in order to protect against fretting.
- 11. Wear-resistant layer according to one or more of the preceding claims, characterized in that the component substantially comprises fibre-reinforced plastic (FRP).
- 12. Wear-resistant layer according to one or more of the preceding claims, characterized in that the layer (6) is applied to an FRP blade (3,12) and/or a support, which is designed as a disc or a ring, of an integrally bladed FRP rotor (10) to protect against erosion and/or corrosion.
- 13. Wear-resistant layer according to one or more of Claims 1 to 10, characterized in that the component is metallic.
- 14. Wear-resistant layer according to Claim 13, characterized in that the component consists of an alloy based on Ti or Ni or Co or Fe.
- 15. Wear-resistant layer according to one or more of Claims 1 to 7, characterized in that the layer (6) is applied to a tyre of a rail-borne vehicle.
- 16. Wear-resistant layer according to one or more of Claims 1 to 8, characterized in that the layer (6) is applied to a component of a reciprocating engine, such as for example a

valve, a camshaft, a crankshaft, a piston ring or a piston
pin.

#### Abstract

5

10

A wear-resistant layer which is applied to a surface, which is to be protected, of a component which is subjected to mechanical and/or fluidic loads and substantially comprises amorphous or amorphous-nanocrystalline metals, the layer (6) for protecting against abrasive or erosive wear substantially comprising an Ni-W-base alloy or substantially comprising an alloy based on Cu-Al-Ti(or -Ta or -Zr) or Pd-Cu-Si or Pt-Al-Si or Ta-Si-N, or substantially comprising an alloy of Al, at least one rare earth and a transition metal, such as Cu or Ni or Co (Fig.3).